

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-179791

(43)Date of publication of application : 28.06.1994

(51)Int.Cl. C08L 33/06
C08L 33/06
C08L 33/06
C08K 3/00
C08K 7/02
C08L 81/02
C08L101/00

(21)Application number : 04-334386 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 15.12.1992 (72)Inventor : KAWAMURA TAKASHI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition composed of a polyarylene sulfide resin and a specific olefinic copolymer and useful for various functional parts having excellent impact resistance and toughness.

CONSTITUTION: The resin composition is composed of (A) a polyarylene sulfide resin and (B) a glycidyl-containing olefinic copolymer produced by copolymerizing 0.5-15wt.% of preferably an α , β -unsaturated carboxylic acid glycidyl ester to 85-99.5wt.% of an olefinic copolymer composed of 10-50wt.% of an α -olefin and 50-90wt.% of an α , β -unsaturated carboxylic acid alkyl ester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's 2002-22518
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 21.11.2002
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-179791

(43)公開日 平成6年(1994)6月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 33/06	L J E	7921-4 J		
	L H U	7921-4 J		
	L J B	7921-4 J		
C 08 K 3/00	K A A	7242-4 J		
7/02	K C J	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-334386	(71)出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成4年(1992)12月15日	(72)発明者 川村 孝 大阪府泉大津市条南町4-17-306 (74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 ポリフェニレンスルフィド樹脂(A)と、エチレンの如き α -オレフィン10~50重量%と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの如き α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル50~90重量%からなるオレフィン系共重合体(B)からなる樹脂組成物。

【効果】 耐衝撃性、引張伸びに優れ、かつ表面状態の良好な成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と α -オレフィン10~50重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル50~90重量%からなるオレフィン系共重合体(B)からなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 オレフィン系共重合体(B)が、 α -オレフィン10~50重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル50~90重量%からなるオレフィン系共重合体85~99.5重量%に対し、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル0.5~1.5重量%を共重合してなるグリシジル基含有オレフィン系共重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 オレフィン系共重合体(B)が、 α -オレフィン10~50重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル50~90重量%からなるオレフィン系共重合体90~99.5重量%に対し、不飽和カルボン酸またはその酸無水物0.5~1.0重量%を共重合してなる酸基含有オレフィン系共重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 更に、強化材および/または充填材を含んでなる請求項1、2または3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 更に、その他の熱可塑性樹脂(C)を含んでなる請求項1、2、3、または4記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐衝撃性、引っ張り伸びなどの韌性に優れた樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと略す)に代表されるポリアリーレンスルフィド(以下、PASと略す)樹脂は、それ自体優れた耐熱性、耐薬品性を有しており中でもガラス繊維などの強化材で強化した成形材料は、自動車部品やエレクトロニクス関連部品等の分野に於いて金属代替用に使用されつつあり、近年、需要を大きく伸ばしている。

【0003】しかし、ガラス繊維等の強化材で強化されていない非強化のPAS樹脂では、押出安定性や成形性が劣り、得られる成形品も黒色で外観が不良であるばかりでなく、耐衝撃性、引張伸び等の機械的特性が不十分であるため韌性がない。このため、射出成形分野に於いては非強化用の成形材料としての使用は制限され、強化材を使用したものが主流であった。

【0004】

【従来技術】PPS樹脂に代表されるPAS樹脂の韌性を改良する方法としては、水素化SBRコポリマーを添加する方法(特開昭59-167040号)、ジカルボン酸無水物水素化SBRコポリマーを添加する方法(特開昭56-115355号)があるが、これらのSBR

系コポリマーはPPS樹脂との相溶性が悪く、外観不良でありまた耐衝撃性も充分改良されない。また、アイオノマーの添加(特開平2-49062号)はアイオノマーの耐熱性が悪く、成形時に焼けを生じ易い。更に、 α -オレフィン70~99重量%と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル1~30重量%からなるオレフィン系共重合体の添加(特開昭58-154757号)、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合体にビニル系モノマーをグラフト重合した共重合体の添加(特開平1-198664号)、エチレン50~90重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル5~49重量%及び無水マレイン酸0.5~1.0重量%からなるエチレン共重合体の添加(特開昭62-151460号)等がある。これらの共重合体はPAS樹脂に対する相溶性は良い方ではあるが、実質的にこれら共重合体を添加すると外観不良を引き起こし、また耐衝撃性、引張伸びの値が低くなる傾向を示す。さらに α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合体を多量にPAS樹脂に添加するとPAS樹脂はゲル状になり、その使用量は限られていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはガラス繊維などの強化材を特に用いることなく、PAS樹脂の耐衝撃性、引張伸び等の機械的特性を改良された、高韌性PAS樹脂組成物を提供することを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、PAS樹脂の耐衝撃性、引張伸び等の韌性向上を検討するにあたり、特定のオレフィン系共重合体を配合することによりPAS樹脂の優れた耐熱性を良好に保持したまま上記目的の諸特性が均衡に向上し、韌性が改良されること見出し、本発明にいたった。

【0007】即ち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と α -オレフィン10~50重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル50~90重量%からなるオレフィン系共重合体(B)からなることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。

【0008】本発明に於いて基体となるPAS樹脂

(A)は、一般式 $[-Ar-S-]$ (式中の-Ar-は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族基を示す)で示される繰り返し単位を70モル%以上含有する重合体で、その代表的物質は $[-\phi-S-]$ (ただし、 ϕ -はフェニレン基)で示される繰り返し単位を70モル%以上含有するPPS樹脂である。

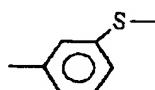
【0009】PAS樹脂は、一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋を有する構造のものが知られているが、本発明に於いてはその何れのタイプのものにも有効である。

【0010】本発明に用いるのに好ましいPAS樹脂は、前記した繰り返し単位 $[-\phi-S-]$ （ただし、 ϕ はフェニレン基）を70モル%以上含有するPPS樹脂である。この繰り返し単位が70モル%以上あると結晶性ポリマーとしての特徴である十分な強度が得られるし、韌性、耐薬品性にも優れる。

【0011】PPS樹脂中に含んでも良い他の共重合構成単位としては、例えば

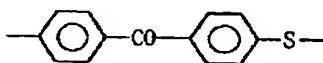
【0012】

【化1】



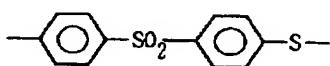
【0013】

【化2】



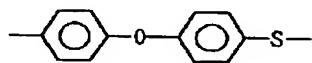
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



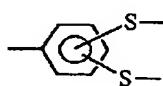
【0016】

【化5】



【0017】

【化6】



【0018】等が挙げられる。このうち三官能単位は1モル%以下であることが結晶性を低下させない意味からも好ましい。

【0019】一方、本発明で(B)成分として用いられるオレフィン系共重合体とは、 α -オレフィンと α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステルからなるランダムまたは/およびブロック共重合体である。

【0020】ここで、 α -オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンゼン-1、ヘキセン-1、デセノ-1、オクテノ-1等から選ばれる1種以上が使用され、好ましくはエチレンが用いられる。

【0021】更に、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステルには、炭素数が3~8個の不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸などのアルキルエ斯特爾であって、具体例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-ブロピル、メタアクリル酸イソブロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸イソブチルなどがあり、これらのうち特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルが好ましく用いられる。また、これら α , β -不飽和カルボン酸アルキルエ斯特爾は単独、あるいは2種以上を使用しても差し支えない。

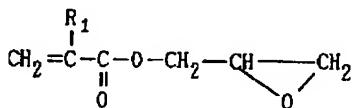
【0022】このオレフィン系共重合体(B)の構成は、 α -オレフィン10~50重量%、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエ斯特爾50~90重量%であり、好ましくは、 α -オレフィン20~45重量%、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエ斯特爾55~80重量%である。 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエ斯特爾が上記範囲にあるとPPS樹脂との相溶性に優れ、PPS樹脂の耐熱性も損なわない。

【0023】このオレフィン系共重合体(B)には、更に第三の成分として α , β -不飽和酸のグリシジルエ斯特爾または不飽和カルボン酸またはその酸無水物を共重合することができる。

【0024】用いられる α , β -不飽和酸のグリシジルエ斯特爾は、下記一般式

【0025】

【化7】



【0026】(ここで、R1は水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、例えば、アクリル酸グルシジル、メタアクリル酸グルシジル、特にメタアクリル酸グルシジルが好ましく用いられる。

【0027】これらオレフィン系共重合体(B)の製造方法は特に限定するものではないが、通常良く知られたラジカル重合反応によって得られる。

【0028】 α , β -不飽和酸のグリシジルエ斯特爾の使用量は、 α -オレフィン10~50重量%と α , β -不飽和カルボン酸アルキルエ斯特爾50~90重量%からなるオレフィン系共重合体85~99.5重量%に対し、0.5~1.5重量%であり、好ましくは1~1.0重量%である。 α , β -不飽和酸のグリシジルエ斯特爾の量が1.5重量%を越えると、樹脂組成物がゲル状になり易い。

【0029】また、不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グ

ルタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸メチル、無水メチルマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらは一種または二種以上で使用される。またこれらの誘導体も使用し得るが、中でも無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

【0030】これら不飽和カルボン酸またはその酸無水物の使用量は、 α -オレフィン 10~50重量%と α ,
 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル 50~90重量%からなるオレフィン系共重合体 90~99.5重量%に対し、0.5~10重量%であり、好ましくは1~7重量%である。不飽和カルボン酸またはその酸無水物の量が10重量%を越えると樹脂組成物がゲル状になり易い。

【0031】PAS樹脂(A)とオレフィン系共重合体(B)からなる本発明組成物中における両者の配合比率は目的に応じて適宜選択できる。

【0032】本発明においては、PAS樹脂(A)とオレフィン系共重合体(B)との相溶性を更に挙げる目的でイソシアネート化合物、イソシアネート化合物、ビスオキサゾリン化合物、エポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリマー、オキサゾリン基含有ポリマー等のポリマーを配合しても差し支えない。

【0033】また本発明の組成物には、必要に応じて、以下に示す強化材および/または充填材を、通常樹脂100重量部に対し200重量部以下の割合で配合することができる。これら強化材および/または充填材としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および纖維状が挙げられる。具体的には硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、金属粉、グラファイト、炭化珪素、チッ化珪素、シリカ、チッ化ホウ素、チッ化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填材、雲母、ガラス板、セリサイト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填材、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーンなどの中空状充填材、ガラス纖維、炭素纖維、グラファイト纖維、ウイスカー、金属纖維、アスペスト、ウォスナイト、纖維状充填材、芳香族ポリアミド纖維等の有機纖維状充填材を挙げることが出来る。

【0034】本発明の組成物には更にその他の熱可塑性樹脂(C)を添加しても差し支えない。その他の熱可塑性樹脂(C)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、イミド変性ポリスチレン、ポリブチレンテレフタート、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、ポリブチレンナフタート、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS樹脂、イミド変性ABS樹脂、AES樹脂、ポリサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチ

レンとの共重合体および/または混合物、ポリエーテルサルホン、ポリスルフィドケトン、ポリスルフィドサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド等の熱可塑性樹脂、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンとの共重合体および/または混合物である。

【0035】本発明では、更に本発明の要旨を逸脱しない範囲に於て水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を添加することができる。

【0036】本発明組成物の製造方法としては一般的な方法が用いられる。最も一般的な方法は配合物を適當な混合機例えはタンブラー、ヘンシェルミキサー、タンブラー等で均一に混合し、押出機に供給して溶融混練し、ストランド状に押し出したものを冷却し、切断し、成形材料用の製品とする。更に簡単には、押出工程を省略して、本発明の配合物を直接成形機内で溶融、混練して成形する方法もとることも出来るが、特にこれに規定するものではない。

【0037】

【実施例】さらに実施例により本発明を説明する

【0038】メルトイインデックス(MI)の測定

約6gのサンプルを120°C/3時間乾燥した後、直徑2.096mm, 長さ8.001mmのオリフィスを用いて所定の温度(315.6°C)に設定したメルトイインデクサー(東洋精機製 T01型)に投入し、気泡を取り除いた後、所定の荷重(5000g)をかけ、5分間予熱した後、測定する。

【0039】引っ張り試験

射出成形によって得られた引っ張り試験用ダンベルを下記条件にて引っ張り試験を行う。

【0040】測定機 島津オートグラフ IS-2000

引っ張り速度 10mm/min

標線間距離 25mm

グリップ間距離 50mm

【0041】アイゾット衝撃試験

射出成形によって得られたアイゾット衝撃値測定用試験片を下記条件にて引っ張り試験を行う。

【0042】試験片寸法 長さ63.5mm×幅12.7mm×厚み3.17mm

切削ノッチ

測定器 万能衝撃試験器 ユニバーサル型 東洋精機製

ハンマー荷重 30Kg·cm

【0043】実施例1~5、比較例1~3

PPS樹脂(A)としてMIが35g/10minのPPS樹脂、オレフィン系共重合体(B)として下表に示すアクリル酸エチル、エチレン重量%比のオレフィン系共重合体(B)をタンブラーを用いてブレンドした。ついで、バレル温度290°Cに設定した二軸押し出し機(TEM-35B 東芝機械製)で混練りし、押し出したストランドを冷却固化後、ペレット化した。得られた*

*ペレットを120°Cで4時間乾燥した後、射出成形機(IS-50AM:東芝機械製)でシリングー温度290°C、金型温度120°Cで成形し、引っ張り試験用ダンベル(ASTM IV号 厚み1.6mm)およびアイソット試験用試験片を得た。この試験片を用いて引っ張り試験およびアイソット試験を行った。結果を下表に示す。

【0044】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
PPS (A)		90	90	90	80	75
オレフィン 系共重合体 (B)	エチレン含有量 (%)	41	35	30	41	41
	アクリル酸エチル (%)	59	65	70	59	59
	配合量	10	10	10	20	25
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm)		40	35	35	40	45
表面光沢		9.0 良好	9.5 良好	9.6 良好	11 良好	12 良好

【0045】

※※【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
PPS (A)		90	90	100
オレフィン 系共重合体	エチレン含有量 (%)	85	75	
	アクリル酸エチル (%)	15	25	
	配合量	10	10	
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm)		15	20	4
表面光沢		3.5 不良	4.0 不良	1.8 良好

【0046】結果から明らかのように本発明の組成物は引張伸び、耐衝撃性に優れる。

【0047】実施例6~9、比較例4~6

PPS樹脂としてMIが35g/10minのPPS樹脂、グリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)としてグリシジルメタアクリル酸 2.3重量%、アクリル酸メチル 59重量%、エチレン 38.7重量%からなるオレフィン系共重合体を下表に示す配合でタンブラー

を用いてブレンドした。ついで、バレル温度290°Cに設定した二軸押し出し機(TEM-35B 東芝機械製)で、表-2に示す配合で混練りし、押し出したストランドを冷却固化後、ペレット化した。得られたペレットを120°Cで4時間乾燥した後、射出成形機(IS-50AM:東芝機械製)でシリングー温度290°C、金型温度120°Cで成形し、引っ張り試験用ダンベル(ASTM IV号 厚み1.6mm)およびアイソット

ト試験用試験片を得た。この試験片を用いて引っ張り試験およびアイソット試験を行った。

【0048】比較例としてグリシジルメタアクリル酸

2.3重量%、アクリル酸メチル30重量%、エチレン*

* 67.7重量%からなるオレフィン系共重合体を使用した結果も下表に示す。

【0049】

【表3】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
PPS (A)	95	90	80	70
オレフィン系共重合体 *1	5	10	20	30
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm) 表面光沢	40 9.0 良好	45 9.5 良好	50 11 良好	50 12 良好

(註) *1 : グリシジルメタアクリル酸/アクリル酸メチル/エチレン=2.3/59/38.7(重量%)

【0050】

※※【表4】

	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PPS (A)	95	90	80
オレフィン系共重合体 *2	5	10	20
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm) 表面光沢	25 4.5 やや良	25 5.0 不良	20 4.0 不良

(註) *2 : グリシジルメタアクリル酸/アクリル酸メチル/エチレン=2.3/30/67.7(重量%)

【0051】結果から明らかのように本発明の組成物は引張伸び、耐衝撃性に優れる。

【0052】実施例10~13、比較例7~9

PPS樹脂 (A) としてMIが35g/10minのPPS樹脂、オレフィン系共重合体として無水マレイン酸

2.3重量%、アクリル酸メチル59重量%、エチレン38.7重量%からなるオレフィン系共重合体を、下表に示す配合でタンブラーを用いてブレンドした。ついで、バレル温度290°Cに設定した二軸押し出し機 (TEM-35B 東芝機械製) で混練りし、押し出したストランドを冷却固化後、ペレット化した。得られたペレットを120°Cで4時間乾燥した後、射出成

形機 (IS-50AM: 東芝機械製) でシリンダー温度290°C、金型温度120°Cで成形し、引っ張り試験用ダンベル (ASTMIV号 厚み1.6mm) およびアイソット試験用試験片を得た。この試験片を用いて引っ張り試験およびアイソット試験を行った。

【0053】比較例として、無水マレイン酸2.0重量%、エチレン70重量%、アクリル酸エチル28重量%からなるオレフィン系共重合体を使用した例も下表に示す。

【0054】

【表5】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
PPS (A)	95	90	80	70
オレフィン系共重合体 *3	5	10	20	30
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm) 表面光沢	30 5.0 良好	45 7.5 良好	50 8.5 良好	50 9.5 良好

(註) *3 : 無水マレイン酸/アクリル酸メル/エチレン=2.3/59/38.7

【0055】

* * 【表6】

	比較例 7	比較例 8	比較例 9
PPS (A)	95	90	80
オレフィン系共重合体 *4	5	10	20
引張伸び アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg·cm/cm) 表面光沢	20 3.5 やや良	35 4.0 不良	25 4.0 不良

(註) *4 : 無水マレイン酸/アクリル酸メル/エチレン=2.0/28/70

【0056】結果から明らかのように本発明の組成物は 耐衝撃性、引っ張り伸びに優れる。また、非強化のPPS引張伸び、耐衝撃性に優れる。

30 樹脂組成物として使用可能であり、各種機能部品としての用途に好適な材料として期待できる。

【0057】

【発明の効果】本発明組成物は、従来の組成物と比べて※

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 L 81/02
101/00

識別記号

L R G
L S Y

府内整理番号

7308-4 J
7242-4 J

F I

技術表示箇所